

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

26. Jan. 2000  
1992 6728  
12 Patentschrift  
10 DE 39 39 998 C 2

51 Int. Cl. 5:  
A 61 K 6/00  
A 61 K 6/083

21 Aktenzeichen: P 39 39 998.2-42  
22 Anmeldetag: 2. 12. 89  
43 Offenlegungstag: 6. 6. 91  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 11. 2. 93

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Ivoclar AG, Schaan, LI

74 Vertreter:

Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Huber, A., Dipl.-Ing.; Kameke, von, A.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Voelker, I., Dipl.-Biol.,  
Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

72 Erfinder:

Rheinberger, Volker, Dr., Vaduz, LI; Salz, Ulrich, Dr.,  
8995 Weißenberg, DE; Ott, Gilbert, Nendeln, LI

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	37 17 762 A1
DD	2 15 699 A2
GB	14 28 672
GB	10 68 587
US	33 09 274
US	32 55 079
EP	03 39 841 A2
EP	02 25 843 A1
CA	9 83 900

Derwent Abstr. Nr. 89-223 239/31;

54 Verfahren zur optischen Unterscheidung eines Dentalwerkstoffes

DE 39 39 998 C 2

DF 32

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur optischen Unterscheidung eines auf ein Substrat aufgetragenen Dentalwerkstoffes von natürlichen Zähnen, künstlichen Zähnen oder Teilen davon sowie einen Dentalwerkstoff zur Verwendung in diesem Verfahren.

Verfahren zur optischen Unterscheidung eines Dentalwerkstoffes von natürlichen Zähnen sind bekannt. So wird in der US-PS 46 60 389 ein Verfahren beschrieben, bei dem fluoreszierende, in Mikroperlen eingearbeitete Lanthanidenverbindungen Dentalmaterialien zugesetzt werden und diese Dentalmaterialien anschließend mit der UV-Strahlung einer Quecksilberdampfampe mit einer Wellenlänge von 366 nm zur Fluoreszenz angeregt werden. Das dabei auftretende Fluoreszenzlicht zeigt je nach Art der eingesetzten Lanthanidenverbindung eine rote bzw. grüne Färbung, wodurch eine hinreichende Unterscheidbarkeit gegenüber der gleichfalls auftretenden bläulich-weißen Fluoreszenz der natürlichen Zähne gegeben sein soll. Die Einarbeitung der Lanthanidenverbindungen in Mikroperlen ist erforderlich, um deren Verträglichkeit mit unterschiedlichen Dentalmaterialien zu gewährleisten und außerdem ein vorzeitiges Ausbleiben des Fluoreszenzeffektes zu verhindern, was ansonsten durch die chemische Zersetzung und/oder das Auswaschen der Lanthanidenverbindungen hervorgerufen würde.

In der GB 21 90 917 A1 bzw. der DE 37 17 762 A1 werden stark gefärbte Schutzfilme für Zähne beschrieben, die neben oder zusätzlich zu herkömmlichen Farbstoffen zur Steigerung der Unterscheidbarkeit gegenüber der dentalen Umgebung fluoreszierende farbige Pigmente enthalten, die mit Licht einer Wellenlänge von 400 bis 600 nm zur Fluoreszenz angeregt werden. Die Schutzfilme sind ausschließlich zum kurzfristigen Verbleib auf dem Zahn vorgesehen, wo sie aufgrund ihrer Eigenfärbung als kontrastreicher Hintergrund für eine nachfolgende Befüllung von Kavitäten mit zahnfarbenem Füllmaterial dienen. Die erforderlichen Mengen an Farbstoff liegen bei 1 bis 100 Gewichtsteilen. Bei den vorstehend aufgeführten Verfahren bleiben jedoch die Störeinflüsse unberücksichtigt, die auf die starke Eigenfluoreszenz der natürlichen Zähne zurückzuführen sind. So reichen schon die geringen Anteile an nahem UV-Licht des Tageslichts aus, um den natürlichen Zahnschmelz zur Fluoreszenz anzuregen. Ein sicheres Auseinanderhalten der fluoreszierenden Dentalwerkstoffe von den natürlichen Zähnen ist gemäß der bekannten Verfahren damit erschwert. Zusätzlich zu der bläulich-weißen Fluoreszenz der natürlichen Zähne stellt das gemäß GB 21 90 917 A1 zur Fluoreszenzanregung verwendete Blaulicht einer Wellenlänge von 400 bis 600 nm eine Störquelle dar, die das einfache Auseinanderhalten des eingesetzten Dentalmaterials und der umgebenden natürlichen Zähne behindert.

Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur optischen Unterscheidung eines auf ein Substrat aufgetragenen Dentalwerkstoffes von natürlichen Zähnen, künstlichen Zähnen oder Teilen davon, bei dem der Dentalwerkstoff durch die Einrichtung der Fluoreszenzstoffe im wesentlichen keine sichtbare Farbveränderung erfährt, die Fluoreszenzstoffe auch ohne Einarbeitung in Mikroperlen mit unterschiedlichen Dentalwerkstoffen verträglich und gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen stabil sind, und bei dem die Störeinflüsse durch die Eigenfluoreszenz des natürlichen Zahnes und durch das anregende Blau-

licht im wesentlichen ausgeschaltet werden, sowie einen Dentalwerkstoff zur Verwendung in diesem Verfahren zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur optischen Unterscheidung eines auf ein Substrat aufgetragenen Dentalwerkstoffes von natürlichen Zähnen, künstlichen Zähnen oder Teilen davon ist dadurch gekennzeichnet, daß man in den Dentalwerkstoff 0,00001 bis 1 Gewichtsprozent eines Fluoreszenzstoffes einarbeitet, der keine sichtbare Verfärbung des Dentalwerkstoffes bewirkt und der im Wellenlängenbereich von 360 bis 480 nm ein Absorptionsmaximum und im Wellenlängenbereich von 480 bis 600 nm ein Fluoreszenzmaximum aufweist, den auf das Substrat aufgetragenen Dentalwerkstoff mit einer Lichtquelle bestrahlt, die Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 360 bis 480 nm aussendet, und durch einen Lichtfilter betrachtet, das Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 360 bis 480 nm zumindest teilweise ausfiltert.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge von 0,00001 bis 1 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent, in den Dentalwerkstoff eingearbeiteten Fluoreszenzstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie im Wellenlängenbereich von 360 bis 480 nm ein Absorptionsmaximum und im Wellenlängenbereich von 480 bis 600 nm ein Fluoreszenzmaximum aufweisen.

Bevorzugte Fluoreszenzstoffe sind Cumarin-Derivate, Phthalimid-Derivate, Fluoranthren-Derivate, Perylen-Derivate, Xanthen-Derivate, Thioxanthen-Derivate, Pyrano-benzopyrano-2,5-dion-Derivate, Pyrano-chinolin-2,5-Derivate, Pyrazolchinoxalin-Derivate, 2-Pyrano-isochinolin-3,6-dion-Derivate, Benzimidazo-benz-isochinolin-7-on-Derivate, Acridin-Derivate und Mischungen der zuvor genannten Derivate. Besonders bevorzugt sind als Cumarin-Derivate, z. B.

7-(Dimethylamino)-4-(trifluormethyl)cumarin,  
7-Amino-4-(trifluormethyl)cumarin,  
7-(Dimethylamino)-4-(trifluormethyl)cumarin,  
7-(Ethylamino)-6-methyl-4-(trifluormethyl)cumarin,  
2,3,6,7-Tetrahydro-9-(trifluormethyl)-1H, 5H,  
11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]-chinolizin-11-on,  
6,7,8,9-Tetrahydro-4-(trifluormethyl)-2H-pyran-  
[3,2,-c]-chinolin-2-on,  
7-(Diethylamino)-3-(1-methyl-1H-benzimidazol-2-yl)-2H-1-benzopyran-2-on,  
3-(2-Benzimidazolyl)-7-(diethylamino)-curamin,  
10-Acetyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H, 5H, 11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]chinolizin-11-on,  
3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)cumarin,  
2,3,6,7-Tetrahydro-11-oxo-1H, 5H, 11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]chinolizin-10-carbonsäure und  
2,3,6,7-Tetrahydro-11-oxo-1H, 5H, 11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]chinolizin-10-carbonsäureethylester,  
als Phthalimid-Derivate, z. B. 4-Amino-N-methyl-phthalimid,  
4-(Dimethylamino)-N-methyl-phthalimid und  
4-(2H-naphthol[1,2-d]triazol-2-yl)-N-methyl-phthalimid,  
als Fluoranthren-Derivate, z. B. Fluoranthren-2,3-dicarbonsäureanhydrid und  
1-Methyl-fluoranthren-2,3-dicarbonsäureanhydrid,  
als Perylen-Derivate, z. B. Perylen und  
3,9-Perylen-carbonsäurediisobutylester,  
als Xanthen-Derivate, z. B. 2,8-Dimethylnaphtho[3,2,1-kl]xanthen,  
als Thioxanthen-Derivate, z. B.

Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäure-*tert*-stearylimid,  
als Pyrano-benzopyrano-2,5-dion-Derivate,  
z. B. 3-(Benzthiazol-2-yl)-2H, 5H-pyrano[3,2,c][1]benzo-  
pyran-2,5-dion,  
3-(Benzimidazol-2-yl)-2H, 5H-pyrano[3,2,c][1]benzopy-  
ran-2,5-dion,  
8-Hydroxy-3-(benzimidazol-2-yl)-2H, 5H-pyra-  
no[3,2,c][1]benzopyran-2,5-dion,  
8-(Dimethylamino)-3-phenyl-2H, 5H-pyra-  
no[3,2,c][1]benzopyran-2,5-dion,  
8-(Dimethylamino)-3-(benzothiazol-2-yl)-2H, 5H-pyra-  
no[3,2,c][1]benzopyran-2,5-dion und  
8-(Dimethylamino)-2,5-dioxo-2H, 5H-pyra-  
no[3,2,c][1]benzopyran-3-carbonsäureethylester,  
als Pyrano-chinolin-2,5-dion-Derivate,  
z. B. 8-(Dimethylamino)-3-phenyl-2H-pyrano[3,2-c]chi-  
nolin-2,5-(6H)-dion,  
6-Methyl-3-(benzthiazol-2-yl)-2H-pyrano[3,2-c]chino-  
lin-2,5(6H)-dion und  
8-(Dimethylamino)-2H-pyrano[3,2-c]chinolin-  
2,5(6H)-dion-3-carbonsäureethylester,  
als Pyrazolchinoxalin-Derivate,  
z. B. 7-(Dimethylamino)-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazo-  
lo[3,4-b]chinoxalin und  
7-(Dimethylamino)-3-ethyl-1-phenyl-1H-pyrazo-  
lo[3,4-b]chinoxalin,  
als 2-Pyrano-isochinolin-3,6-dion-Derivate,  
z. B. 2-(2'-Benzthiazolyl)-5-methyl-pyrano[2,3-c]isochi-  
nolin-3,6-dion,  
2-(2'-Benzthiazolyl)-5-methyl-pyrano[2,3-c]isochinolin-  
3,6-dion und  
2-(2'-Benzthiazolyl)-pyrano[2,3-c]isochinolin-3,6-dion,  
als Benzimidazo-benz-isochinolin-7-on-Derivate,  
z. B. 7H-Benzimidazo[2,1-a]benz[de]-isochinolin-7-on,  
und  
als Acridin-Derivate,  
z. B. 3,6-Diamino-2,7-dimethylacridinhydrochlorid,  
3,6-Diaminoacridinhydrochlorid und  
6,9-Diamino-2-ethoxyacridinhydrochlorid.

Weitere besonders bevorzugte Fluoreszenzstoffe  
sind:

2,2'-Dihydroxy-1,1'-naphthalazin,  
4-Dimethylaminochalcon,  
3-Methoxybenzanthon,  
das Natriumsalz der 6-Amino-2,3-dihydro-1,3-dioxo-  
2-p-tolyl-1H-benz[de]iso-chinolin-5-sulfonsäure, und/  
oder  
N-Salicyliden-4-dimethylaminoanilin.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Fluoreszenzstoffe  
erweisen sich besonders bei der Einarbeitung in farblose  
oder zahnfarbene Dentalwerkstoffe als vorteilhaft, da  
sie zu keiner wesentlichen sichtbaren Verfärbung der-  
selben führen. Als Dentalwerkstoffe finden erfindungs-  
gemäß insbesondere Spacer-Lacke, Ausblockmaterialien,  
Versiegelungslacke für Prothesen, Dentin-Schutz-  
lacke, Fissuren-Versiegler, Komposite-Füllungsmateria-  
lien, wie Molarenmaterial, Befestigungskunststoffe für  
Kronen und Inlays, und Zahnzemente Anwendung. Bei  
der Auswahl des jeweils einzusetzenden Dentalwerk-  
stoffes ist jedoch zu berücksichtigen, daß weder der  
Dentalwerkstoff selbst noch eine seiner Komponenten  
zu einer Veränderung des Fluoreszenzstoffes führen,  
wodurch dieser möglicherweise seine Fähigkeit zur  
Fluoreszenz verlieren würde. Die verwendeten Fluore-  
zenzstoffe sind mit den unterschiedlichsten Dentalwerk-

stoffen verträglich und verlieren ihre Fähigkeit zu  
Fluoreszenz auch dann nicht, wenn der mit ihnen ausge-  
stattete Dentalwerkstoff, wie zum Beispiel ein Füllungs-  
material, über einen längeren Zeitraum den chemischen  
und physikalischen Einflüssen ausgesetzt ist, die auf die  
natürlichen Zähne einwirken. Damit ist es auch nicht  
wie bei bekannten Verfahren erforderlich, die Fluores-  
zenzstoffe zur Erzielung einer annehmbaren Verträglich-  
keit mit den Dentalwerkstoffen und einer geeigneten  
chemischen und physikalischen Stabilität in Mikro-  
perlen einzuarbeiten.

Als Substrate auf die der mit dem Fluoreszenzstoff  
ausgestattete Dentalwerkstoff aufgebracht wird, sind  
insbesondere natürliche Zähne, künstliche Zähne oder  
Teile von diesen vorgesehen.

Damit der fluoreszierende, bevorzugt farblose oder  
zahnfarbene Dentalwerkstoff in einfacher Weise von  
natürlichen Zähnen, künstlichen Zähnen, deren Teilen  
oder anderen Dentalmaterialien unterschieden werden  
kann bzw. besser sichtbar ist, wird nach Aufbringen auf  
das Substrat mit einer Lichtquelle bestrahlt, die Licht  
mit einer Wellenlänge im Bereich von 360 bis 480 nm  
aussendet, und durch ein Lichtfilter betrachtet, das Licht  
mit einer Wellenlänge im Bereich von 360 bis 480 nm  
zumindest teilweise bevorzugt im wesentlichen voll-  
ständig ausfiltert. Auf diese Weise werden die im erfin-  
dungsgemäßen Dentalwerkstoff vorhandenen Fluores-  
zenzstoffe zur Emission von Fluoreszenzlicht angeregt,  
wodurch die Dentalwerkstoffe leicht von den sie umge-  
benden natürlichen Zähnen oder künstlichen Zähnen  
unterschieden werden können. Die bei bekannten Ver-  
fahren in Kauf genommenen Störeinflüsse durch Refle-  
xionen des anregenden Lichtes und durch das im Wel-  
lenlängenbereich von 350 bis 480 nm liegende Fluores-  
zenzlicht der natürlichen Zähne werden erfindungsge-  
mäß in einfacher Weise dadurch beseitigt, daß die stö-  
renden Lichtsorten mit einem Lichtfilter für Licht einer  
Wellenlänge von 360 bis 480 nm ausgefiltert werden.  
Besonders vorteilhaft ist, daß die erforderliche Licht-  
quelle und das erforderliche Lichtfilter den üblicherwei-  
se mit Dentalwerkstoffen befaßten Personen, wie z. B.  
Zahn Technikern oder Zahnärzten, bereits in Form von  
herkömmlichen Blaulichtlampen, mit deren Hilfe zum  
Beispiel Kunststofffüllungen gehärtet werden und gängi-  
gen Orange-Filtern zum Schutz gegen dieses Blaulicht  
zur Verfügung stehen. Besonders bevorzugte Lichtquel-  
len sind handelsübliche Blaulicht-Polymerisationslam-  
pen und besonders bevorzugte Lichtfilter sind z. B. die  
Lichtfilter Plexiglas® Orange 478 und Plexiglas® Gelb  
303. Die Anschaffung von besonderen UV-Lichtquellen,  
wie sie zur Durchführung von vorbekannten Verfahren  
erforderlich ist, entfällt damit.

Obwohl die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe  
keine wesentliche Einfärbung durch die in ihnen einge-  
arbeiteten Fluoreszenzstoffe erfahren, sind sie aufgrund  
des bei Anregung emittierten Fluoreszenzlichtes im  
Wellenlängenbereich von 480 bis 600 nm leicht von den  
sie umgebenden natürlichen Zähnen oder künstlichen  
Zähnen unterscheidbar und können damit sehr genau  
aufgetragen werden, wobei Überschüsse deutlich er-  
kennbar sind. Bevorzugt finden das erfindungsgemäße  
Verfahren und die erfindungsgemäßen Dentalwerkstof-  
fe immer dann Anwendung, wenn aus ästhetischen Ge-  
sichtspunkten bei Tageslicht farblos oder zahnfarbene  
Dentalwerkstoffe eingesetzt werden sollen, die aber  
dennoch von natürlichen Zähnen, künstlichen Zähnen,  
Teilen dieser und anderen Dentalmaterialien, auch über  
einen längeren Zeitraum hinweg, unterschieden werden

können.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

##### Spacer-Lack für Stümpfe

Herkömmliche Spacer-Lacke sind stark eingefärbt, damit sie genau auf einen Modellstumpf aufgetragen werden können. Diese Eigenfärbung des Lacks stört jedoch nach dem Aufbringen von Jacket-Kronen auf den Stumpf, da der Lack durch die Krone hindurchscheint und damit die Farbe der Krone verändert.

Es wurde ein Spacer-Lack durch Lösen von 50 g Elastosil® E41 und 50 mg des Fluoreszenzstoffes 7-Dimethylamino-4-trifluormethylcumarin in 60 g Toluol hergestellt. Der Spacer-Lack erwies sich selbst in dicken Schichten bei Tageslicht als praktisch farblos. Bei Bestrahlung mit dem Baulicht einer handelsüblichen Polymerisationslampe für lichterhärtende Komposite und Betrachtung durch die Lichtfilter Plexiglas® Orange 478 oder Plexiglas® Gelb 303 oder auch durch eine handelsübliche Polymerisationslichtschutzbrille, wie sie häufig von Zahnmedizinern oder Zahnärzten verwendet wird, war der Lack selbst in dünnen Schichten durch eine leuchtend gelb-grüne Farbe erkennbar.

#### Beispiel 2

Ausblockmaterial zum Ausblocken von Unterschnitten bei Modellen von Zahnpräparationen wie Kronenstümpfen oder Inlay-Kavitäten

Handelsübliche Ausblockmaterialien sind meistens intensiv eingefärbt, um eine gezielte Applikation zu ermöglichen. Diese intensive Eigenfarbe stört allerdings besonders bei Kunststoff- oder Keramik-Inlays sowie bei Jacket-Kronen, da sie bei der fertigen Arbeit durch das Inlay bzw. die Krone hindurchscheint und damit zu einer Farbveränderung führt.

Es wurde ein Ausblockmaterial durch Mischen von gleichen Teilen Basis- und Katalysator-Paste hergestellt.

Die Katalysator-Paste wurde hergestellt, indem 1,0 g Dibenzoylperoxid und 0,02 g Hydrochinon in 40 g Triethylenglykoldimethacrylat und 60 g bis-Phenol A-diglycidylmethacrylat gelöst wurden und diese Lösung in einem Mörser in 75 g silanisierter Aerosil® OX50 eingeknetet wurde.

Die dazugehörige Basis-Paste wurde analog hergestellt, wobei aber anstelle des Dibenzoylperoxids und des Hydrochinons 1,0 g N,N-Diethanol-p-toluidin und 0,1 g des Fluoreszenzstoffes 7-Dimethylamino-4-trifluormethylcumarin eingesetzt wurden. Die Topfzeit des Ausblockmaterials konnte durch Zugabe von Dibenzoylperoxid oder Hydrochinon auf einen Wert von 3 bis 4 Minuten eingestellt werden.

Das auf diese Weise erhaltene Ausblockmaterial hatte keine intensive Eigenfärbung. Dennoch konnte es wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Hilfe einer Polymerisationslampe und eines Filters gut sichtbar gemacht werden, wodurch eine gezielte Applikation möglich war.

#### Beispiel 3

##### Versiegelungslack für Prothesen

In einen aus 50 g Methylmethacrylat, 50 g Dipentaeryttritolmonohydroxypentaacrylat und 1,5 g Irgacure® 651 bestehenden Versiegelungslack für Prothesen wurden 5 mg des Fluoreszenzstoffes 3,9-Perylencarbonsäurediisobutylester gelöst.

Der auf diese Weise hergestellte Versiegelungslack erwies sich als praktisch farblos. Nachdem der Lack auf die Prothese aufgetragen worden war, konnte er jedoch, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Hilfe einer Polymerisationslampe und eines Filters sichtbar gemacht werden. Auf diese Weise konnte die aufgebrachte Lack-schicht auf Fehlstellen und dünne bzw. ungleichmäßige Stellen überprüft werden, was besonders bei schwer zugänglichen Stellen wie den Interdentalbereichen oder den kritischen Bereichen beim Übergang vom Zahn zum Prothesenmaterial vorteilhaft war. Nach dieser Überprüfung wurde der Lack in einem Dental-Lichtpolymerisationsgerät gehärtet.

#### Beispiel 4

##### Dentin-Schutzlack

Es wurde ein fluoreszierender Dentin-Schutzlack durch Lösen von 15 mg Benzothioxanthan-3,4-dicarbonsäure-N-stearylimid und 30 g Vinäpas® C-305 in 200 g Diethylketon hergestellt.

Der Dentin-Schutzlack ließ sich, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Hilfe einer Polymerisationslampe und eines Filters sichtbar machen und leicht von natürlichen und künstlichen Zähnen unterscheiden, wodurch er gezielt appliziert und die vollständige Applikation überprüft werden konnte. Bei normalem Tageslicht hingegen war der Dentin-Schutzlack von natürlichen oder künstlichen Zähnen nicht unterscheidbar.

#### Beispiel 5

##### Fissuren-Versiegler

Bekannte Fissuren-Versiegler sind üblicherweise stark weiß pigmentiert, damit sie eindeutig vom natürlichen Zahn unterschieden werden können. Dies ist besonders bei der Applikation des Versieglers sowie für nachträgliche Kontrollen von Vorteil. Allerdings haben stark weiß pigmentierte Fissuren-Versiegler den Nachteil, daß sie sich farblich in ungewünschter Weise von den natürlichen Zähnen abheben und lichterhärtende Produkte nur in dünnen Schichten polymerisiert werden können.

Es wurde ein fluoreszierender lichterhärtender und zahnfarbener Fissuren-Versiegler hergestellt, indem in ein Monomer aus 0,003 g 3,9-Perylencarbonsäurediisobutylester, 0,3 g Campherchinon, 0,5 g N,N-3,5-Tetramethylanilin, 40 g Triethylenglykoldimethacrylat und 60 g bis-Phenol A-diglycidylether die für eine gewünschte Farbe erforderlichen Mengen an Titandioxid- und Eisenoxidpigmenten mit einem Dispergiergerät eingearbeitet wurden. Sämtliche Operationen wurden in einer Dunkelkammer durchgeführt.

Der auf diese Weise erhaltene zahnfarbene Fissuren-Versiegler konnte, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Hilfe einer üblichen Polymerisationslampe und einem Lichtfilter aufgrund der Emission von gelb-grünem Fluoreszenzlicht deutlich von dem natürlichen Zahn unterschieden werden.

## Komposite-Füllungsmaterial

## Patentansprüche

Es wurde eine Monomerkomponente durch Lösen von 0,5 g N,N-3,5-Tetramethylanilin, 0,3 g Campherchinon und 0,1 g 7-Dimethylamino-4-trifluormethylcumarin in einem Gemisch aus 60 g bis-Phenol A-diclycidylether und 40 g Triethylenglykoldimethacrylat hergestellt. Gleichzeitig wurde ein Präpolymer hergestellt, indem 1 g Dibenzoylperoxid, 40 g silanisiertes Aerosil® OX50, 30 g Dodecandiolmethacrylat und 30 g eines Trimethylhexamethylenendiisocyanat-Dihydroxyethylmethacrylat-Adduktes gemischt wurden, die Mischung eine Stunde lang bei 120°C einer Hitze polymerisation unterworfen und danach in einer Kugelmühle zu einer mittleren Korngröße von 30 µm gemahlen wurde. Zur Herstellung des Komposites wurden zuerst 21 g silanisiertes Aerosil® und anschließend 50 g des Präpolymeren in 29 g der in einem Mörser vorgelegten Monomerkomponente eingearbeitet. Es wurde ein pastöses Kompositum mit angenehmer, stopfbarer Konsistenz erhalten, wobei die gewünschte Farbe des Komposites durch Zugabe der erforderlichen Mengen an Farbpigmenten erzielt wurde. Außer der Herstellung des Präpolymeren wurden alle Arbeiten in einer Dunkelkammer durchgeführt.

Das auf diese Weise erhaltene zahnfarbene Komposite-Füllungsmaterial konnte im Gegensatz zu bekannten zahnfarbenen Komposite-Füllungsmaterialien, wie in Beispiel 1 beschrieben, zum natürlichen Zahn farblich kontrastierend dargestellt werden. Auf den Zahn überhängende Ränder waren auf diese Weise leicht erkennbar und damit entfernbar.

## Beispiel 7

## Befestigungskunststoff für Kronen und Inlays

Katalysator-Paste: Es wurde eine Monomerkomponente durch Lösen von 1,0 g Dibenzoylperoxid und 0,03 g Hydrochinon in einem Gemisch aus 30 g Triethylenglykoldimethacrylat und 70 g eines Trimethylhexamethylenendiisocyanat-Dihydroxyethylmethacrylat-Addukts hergestellt. In 60 g der Monomerkomponente A wurden 40 g silanisiertes Aerosil® OX50 eingebracht, wodurch eine Paste mit fließender Konsistenz erhalten wurde.

Basis-Paste: Durch Lösen von 1,0 g N,N-3,5-Tetramethylanilin, 0,6 g Campherchinon und 0,08 g 7-Dimethylamino-4-trifluormethylcumarin in einem Gemisch aus 30 g Triethylenglykoldimethacrylat und 70 g eines Trimethylhexamethylenendiisocyanat-Dihydroxyethylmethacrylat-Adduktes hergestellt. In 60 g dieser Monomerkomponente wurden 40 g silanisiertes Aerosil® OX50 und die zur Farbgebung erforderliche Pigmentmenge eingebracht. Alle Operationen zur Herstellung der Basis-Paste wurden in einer Dunkelkammer durchgeführt.

Durch Mischen von gleichen Teilen Basis- und Katalysator-Paste wurde die Selbsthärtung des Materials ausgelöst, wobei die Topfzeit 3 bis 4 Minute betrug. Das Material konnte auch durch Bestrahlung mit Polymerisationslicht einer Wellenlänge von 400 bis 500 nm polymerisiert werden.

Der beschriebene Befestigungskunststoff erwies sich bei Tageslicht als zahnfarben. Zur Entfernung von Überschüssen nach der Zementierung von Kronen und Inlays konnte er jedoch, wie in Beispiel 1 beschrieben, von den natürlichen Zähnen bzw. den Kronen oder In-

1. Verfahren zur optischen Unterscheidung eines auf ein Substrat aufgetragenen Dentalwerkstoffes von natürlichen Zähnen, künstlichen Zähnen oder Teilen davon, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Dentalwerkstoff 0,00001 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer Fluoreszenzstoffe(s) einarbeitet, welche(r) keine sichtbare Verfärbung des Dentalwerkstoffes bewirkt bzw. bewirken und im Wellenlängenbereich von 360 bis 480 nm ein Absorptionsmaximum und im Wellenlängenbereich von 480 bis 600 nm ein Fluoreszenzmaximum aufweist bzw. aufweisen, den auf das Substrat aufgetragenen Dentalwerkstoff mit einer Lichtquelle bestrahlt, die Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 360 bis 480 nm aussendet, und durch ein Lichtfilter betrachtet, das Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 360 bis 480 nm zumindest teilweise ausfiltert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Dentalwerkstoff verwendet, der Cumarin-Derivate, Phthalimid-Derivate, Fluoranthren-Derivate, Perylen-Derivate, Xanthen-Derivate, Thioxanthen-Derivate, Pyrano-benzopyrano-2,5-dion-Derivate, Pyrano-chinolin-2,5-Derivate, Pyrazolchinoxalin-Derivate, 2-Pyrano-isochinolin-3,6-dion-Derivate, Benzimidazo-benz-isochinolin-7-on-Derivate, Acridin-Derivate oder Mischungen der zuvor genannten Derivate als Fluoreszenzstoffe enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Dentalwerkstoff verwendet, der als Cumarin-Derivate

7-(Dimethylamino)-4-(trifluormethyl)cumarin,  
7-Amino-4-(trifluormethyl)cumarin,  
7-(Dimethylamino)-4-(trifluormethyl)cumarin,  
7-(Ethylamino)-6-methyl-4-(trifluormethyl)cumarin,  
2,3,6,7-Tetrahydro-9-(trifluormethyl)-1H, 5H, 11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]-chinolizin-11-on,  
6,7,8,9-Tetrahydro-4-(trifluormethyl)-2H-pyran[3,2-c]-chinolin-2-on,  
7-(Diethylamino)-3-(1-methyl-1H-benzimidazol-2-yl)-2H-1-benzopyran-2-on,  
3-(2-Benzimidazolyl)-7-(diethylamino)-cumarin,  
10-Acetyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H, 5H, 11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]-chinolizin-11-on,  
3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)cumarin,  
2,3,6,7-Tetrahydro-11-oxo-1H, 5H, 11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]-chinolizin-10-carbonsäure und/oder 2,3,6,7-Tetrahydro-11-oxo-1H, 5H, 11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]-chinolizin-10-carbonsäureethylester,  
als Phthalimid-Derivate, 4-Amino-N-methyl-phthalimid,  
4-(Dimethylamino)-N-methyl-phthalimid und/oder 4-(2H-naphthol[1,2-d]triazol-2-yl)-N-methyl-phthalimid,  
als Fluoranthren-Derivate, Fluoranthren-2,3-dicarbonsäureanhydrid und/oder 1-Methyl-fluoranthren-2,3-dicarbonsäureanhydrid,  
als Perylen-Derivate, Perylen und/oder 3,9-Perylendicarbonsäurediisobutylester,  
als Xanthen-Derivate, 2,8-Dimethylnaphtho[3,2,1-k]xanthen,

als Thioxanthen-Derivate,  
 Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäure-N-stearyl-  
 mid,  
 als Pyrano-benzopyrano-2,5-dion-Derivate,  
 3-(Benzthiazol-2-yl)-2H, 5H-pyrano[3,2-c]benzopy- 5  
 ran-2,5-dion,  
 3-(Benzimidazol-2-yl)-2H, 5H-pyrano[3,2-c][1]ben-  
 zopyran-2,5-dion,  
 8-Hydroxy-3-(benzimidazol-2-yl)-2H, 5H-pyra-  
 no[3,2-c]benzopyran-2,5-dion, 10  
 8-(Dimethylamino)-3-phenyl-2H, 5H-pyra-  
 no[3,2-c][1]benzopyran-2,5-dion,  
 8-(Dimethylamino)-3-(benzothiazol-2-yl)-2H,  
 5H-pyrano[3,2-c][1]benzopyran-2,5-dion und/oder  
 8-(Dimethylamino)-2,5-dioxo-2H, 5H-pyra- 15  
 no[3,2-c][1]benzopyran-3-carbonsäureethylester,  
 als Pyrano-chinolin-2,5-dion-Derivate,  
 8-(Dimethylamino)-3-phenyl-2H-pyrano[3,2-c]chi-  
 nolin-2,5-(6H)-dion,  
 6-Methyl-3-(benzthiazol-2-yl)-2-yl)-2H-pyra- 20  
 no[3,2-c]chinolin-2,5(6H)-dion und/oder  
 8-(Dimethylamino)-2H-pyrano[3,2-c]chinolin-  
 2,5(6H)-dion-3-carbonsäureethylester,  
 als Pyrazolchinoxalin-Derivate,  
 7-(Dimethylamino)-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazo- 25  
 lo[3,4-b]chinoxalin und/oder  
 7-(Dimethylamino)-3-ethyl-1-phenyl-1H-pyrazo-  
 lo[3,4-b]chinoxalin,  
 als 2-Pyrano-isochinolin-3,6-dion-Derivate,  
 2-(2'-Benzthiazolyl)-5-methyl-pyrano[2,3-c]isochi- 30  
 nolin-3,6-dion,  
 2-(2'-Benzthiazolyl)-5-methyl-pyrano[2,3-c]isochi-  
 nolin-3,6-dion und/oder  
 2-(2'-Benzthiazolyl)-pyrano[2,3-c]isochinolin-  
 3,6-dion, 35  
 als Benzimidazo-benz-isochinolin-7-on-Derivat,  
 7H-Benzimidazo[2,1-a]benz[de]-isochinolin-7-on,  
 und  
 als Acridin-Derivate,  
 3,6-Diamino-2,7-dimethylacridinhydrochlorid, 40  
 3,6-Diaminoacridinhydrochlorid und/oder  
 6,9-Diamino-2-ethoxyacridinhydrochlorid enthält.  
 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß man einen Dentalwerkstoff verwen-  
 det, der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-naphthalazin, 4-Dime- 45  
 thylaminochalcon, 3-Methoxybenzanthron, das Na-  
 triumsalz der 6-Amino-2,3-dihydro-1,3-dioxo-  
 2-p-tolyl-1H-benz[de]iso-chinolin-5-sulfonsäure  
 und/oder N-Salicyliden-4-dimethylaminoanilin als  
 Fluoreszenzstoffe enthält. 50

55

60

65